

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-179869

(43)Date of publication of application : 18.07.1995

(51)Int.Cl.

C10L 1/22

(21)Application number : 05-323965

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 22.12.1993

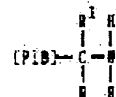
(72)Inventor : FUNADA HITOSHI  
NOMOTO SHOGO  
HASHIMOTO JIRO  
HONDA YOSHIHIRO

## (54) FUEL OIL ADDITIVE COMPOSITION AND FUEL OIL COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an additive composition excellent in the ability to remove deposit from a fuel intake system and retentivity of the ability to clean.

CONSTITUTION: This additive composition is prepared by mixing a polyisobuteneamine (a) represented by the formula [wherein PIB is polyisobutenyl; R1 is hydrogen, methyl or vinyl; and R2 is a 1-20C alkyl or a group represented by the formula: (CHR3)m[X1(CH2)p]-qX2R4 (wherein R3 is hydrogen or a group represented by NR5 (wherein R5 is hydrogen or a 1-10C alkyl or (CH2)rX3R6 (wherein R6 is hydrogen or a 1-10C alkyl; X3 is O or NH; and (r) is an integer of 2-4)]; R4 is hydrogen or a 1-10C alkyl; (m) is an integer of 1-4; (p) is an integer of 2-4; (q) is an integer of 0-10; and q x X1(CH2)p groups may be the same or different from each other]] with a polyetheramine (b) represented by the formula: R7-O-(AO)nCH2CH2CH2NH2 (wherein R7 is a 10-50C hydrocarbon residue; A is a 2-6C alkylene; and (n) is 10-50) in an (a) to (b) ratio of 80/2- to 30/70.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179869

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int. Cl.

C10L 1/22

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 6958-4H

A 6958-4H

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平5-323965

(22) 出願日 平成5年(1993)12月22日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 船田 等

和歌山県和歌山市西浜1450

(72) 発明者 野本 昌吾

和歌山県和歌山市関戸4丁目2-61

(72) 発明者 橋本 二郎

和歌山県那賀郡岩出町曾屋8-4

(72) 発明者 本多 義弘

和歌山県和歌山市湊1-1 第2ルネみなと505

(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 燃料油添加剤組成物及び燃料油組成物

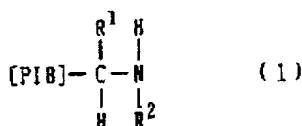
(57) 【要約】

【構成】 次の成分 (a) 及び (b) を、重量比で

(a) : (b) = 80 : 20 ~ 30 : 70 の割合で含有する燃料油添加剤組成物並びに燃料油組成物。

(a) 一般式 (1) で表されるポリイソブテンアミン類

【化1】



〔式中、PIBはポリイソブテン基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基又はビニル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1~20のアルキル基又は-(OR<sup>3</sup>)<sub>n</sub>、[X<sup>1</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>]<sub>q</sub>、X<sup>1</sup>R<sup>4</sup> {R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は-O-又は-NR<sup>5</sup>- (R<sup>5</sup>は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、又は(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>、X<sup>2</sup>R<sup>6</sup> (R<sup>6</sup>は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を、X<sup>2</sup>は-O-又は-NH-を、rは2~4の整数を示す。) で表される基を示す。} を、R<sup>3</sup>は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を、mは1~4の整数を、

pは2~4の整数を、qは0~10の整数を示す。q個のX<sup>1</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>は同一でも異なってもよい。} で表される基を示す。]

(b) 一般式 (2) で表されるポリエーテルアミン類  
R<sup>7</sup>-O-(AO)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (2)

〔式中、R<sup>7</sup>は炭素数10~50の炭化水素残基を示し、Aは炭素数2~6のアルキレン基を示し、nは10~50の数を示す。〕

【効果】 燃料吸気系統のデポジット除去力と清浄性保持力に優れ、かつ安価なものである。

(2)

特開平7-179869

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(a)及び(b)を、重量比で(a):(b)=80:20~30:70の割合で含有することを特徴とする燃料油添加剤組成物。

(a)一般式(1)で表されるポリイソブテンアミン類【化1】



【式中、PIBはポリイソブテン基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基又はビニル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1~20のアルキル基又は-(CHR<sup>3</sup>)<sub>n</sub>、X<sup>1</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>、X<sup>2</sup>(R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は-O-又は-NR<sup>5</sup>-[R<sup>5</sup>は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、又は(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>、X<sup>3</sup>(R<sup>6</sup>は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を、X<sup>3</sup>は-O-又は-NH-を、rは2~4の整数を示す。)で表される基を示す。]を、R<sup>4</sup>は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を、mは1~4の整数を示す、pは2~4の整数を示す、q個のX<sup>4</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>は同一でも異なってもよい。)で表される基を示す。]

(b)一般式(2)で表されるポリエーテルアミン類 R-O-(AO)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>m</sub> (2)

【式中、R<sup>1</sup>は炭素数10~50の炭化水素残基を示し、Aは炭素数2~6のアルキレン基を示し、nは10~50の数を示す。)

【請求項2】 更に(c)鉱油又は合成油を含有する請求項1記載の燃料油添加剤組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の燃料油添加剤組成物を0.1~50,000ppm含有する燃料油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料の吸気系統の清浄効果に優れた燃料油添加剤組成物及びこれを含有する燃料油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】内燃エンジンの燃料系統及び燃焼室にスラッジ、デポジット等の沈積物を生じると、エンジンの機能低下及び排ガス等の悪影響を及ぼすことが知られている。すなわち、吸気弁や燃焼室、吸気ポートなどに生成したデポジットは、エンジン出力の低下、運転性の悪化、排気ガスの増加等の原因となるが、近年ますます高性能化しつつあるエンジンは、このようなデポジットに対して敏感になっている。

【0003】中でも、吸気弁におけるデポジットは、特に最近乗用車への装着率が増加しつつある電子制御式燃料噴射装置において大きな問題となっている。すなわち、電子制御式燃料噴射装置は、ガソリン混合気を精密

2

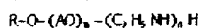
にコントロールし、エンジン性能の向上のみならず、省燃費及び排ガスの改善に有効であるが、吸気弁にデポジットが付着すると、噴射装置から噴射されたガソリンがデポジットに当たり、ガソリン混合気のコントロールが狂ってしまい、その結果、運転性に影響を与えるという問題があった。

【0004】このような気化器、吸気弁等のガソリン吸気系統におけるデポジットの除去や付着防止、燃焼室の浄化を目的として、ガソリン等に各種の燃料油添加剤が添加されている。

【0005】従来使用されている燃料油添加剤としては、清浄剤とよばれる分子中にアミノ基、アミド基等の塩基性窒素を有する油溶性活性剤と、キャリアーオイルとして鉱油又は合成油を併用したものが知られている。清浄剤は、エンジンの吸気系統に堆積しようとする汚れ物質に作用して吸気系統を清浄状態に保つものであり、この清浄剤の作用を発揮させるためにキャリアーオイルが併用されている。キャリアーオイルとしては、一般に高沸点で粘性のある熱的に安定な液体が用いられ、清浄剤の機能を発揮させるための分散媒としての作用や、吸気系統の金属表面を液体膜で保護する作用を有する。キャリアーオイルとして用いられる合成油としては、ポリオレフィン類、ポリ(オキシアルキレン)類(特公昭56-48556号公報)、エステル類等が知られている。

【0006】清浄剤としては、従来、ポリイソブテンアミン系のものが広く一般に使用されており、また特公昭56-48556号公報、特公昭55-3927号公報、特開昭55-25489号公報、特公昭61-33016号公報等にはポリエーテルアミン系の清浄剤が開示されている。しかしながら、ポリイソブテンアミン系清浄剤は安価ではあるが清浄効果が劣り、また上記のポリエーテルアミン系清浄剤の清浄効果も満足し得るものではなかった。

【0007】そこで、より清浄効果の優れた燃料油添加剤として、下記一般式



で表される化合物を含有する燃料油添加剤(特開平3-229797号公報)、ポリエーテルアミン化合物と、アミン性窒素原子とオキシアルキレン基をもつ化合物又はポリアミンとからなる燃料油添加剤(特開平4-114089号公報)等が提案されている。

【0008】しかしながら、これらは一般に高価であるとともに、近年ますます高性能化するエンジンではより高いレベルの清浄化が要求されている。

【0009】従って、本発明は、より安価であり、かつ清浄効果に優れた燃料油添加剤を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本

(3)

特開平7-179869

3

発明者らは鋭意研究を行った結果、ポリイソブテンアミン類と特定のポリエーテルアミン類を特定の比率で併用すると、双方の相乗効果により極めて清浄効果に優れた燃料油添加剤組成物が安価に得られることを見出し、本発明を完成した。

【0011】すなわち本発明は、次の成分(a)及び(b)を、重量比で(a):(b)=80:20~30:70の割合で含有することを特徴とする燃料油添加剤組成物、並びに該添加剤組成物を含有する燃料油組成物に係るものである。

(a)一般式(1)で表されるポリイソブテンアミン類

【0012】

【化2】



【0013】〔式中、PIBはポリイソブテニル基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基又はビニル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1~20のアルキル基又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、X<sup>1</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>、X<sup>2</sup>R<sup>3</sup>〔R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基を、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は-O-又は-NR<sup>4</sup>-〔R<sup>4</sup>は炭素数1~10のアルキル基、又は(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>、X<sup>3</sup>R<sup>5</sup>〔R<sup>5</sup>は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を、X<sup>3</sup>は-O-又は-NH-を、rは2~4の整数を示す。〕で表される基を示す。〕を、R<sup>4</sup>は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を、mは1~4の整数を、pは2~4の整数を、qは0~10の整数を示す。q個のX<sup>3</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>は同一でも異なってもよい。〕で表される基を示す。〕

(b)一般式(2)で表されるポリエーテルアミン類

R<sup>6</sup>-O-(AO)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (2)

〔式中、R<sup>6</sup>は炭素数10~50の炭化水素残基を示し、Aは炭素数2~6のアルキレン基を示し、nは10~50の数を示す。〕

【0014】本発明に用いられる(a)成分である一般式(1)で表されるポリイソブテンアミン類は、従来公知の方法例えば特開平2-261806号公報に記載のように、カルボニル官能化ポリイソブテン〔PIB〕-CO-R<sup>7</sup>とアミン類H<sub>2</sub>N-R<sup>8</sup>を反応させた後、その反応生成物を水素化することにより製造することができる。

【0015】カルボニル官能化ポリイソブテンは、例えば常圧又は加圧下、140~200℃でポリイソブテンに分子状酸素含有ガスを通ずることにより製造することができる。また、他の方法、例えばポリイソブテンのオゾン化等によっても製造することができる。カルボニル官能化ポリイソブテンは、約600~10,000の平均分子量及び1~10%w/wの酸素含有量を有するのが好ましい。

【0016】カルボニル官能化ポリイソブテンとアミン類の反応に際しては、溶媒は使用してもしなくてもよ

4

く、カルボニル官能化ポリイソブテン自体を溶媒とすることもできる。また、反応は50~250℃、特に120~180℃で、減圧下~加圧下に行うのが好ましい。アミン類としては、モノアミン、すなわちR<sup>8</sup>が炭素数1~20のアルキル基であるものを使用することもできるが、生成物中に適切な量の窒素原子を導入するために、脂肪族ポリアミンを使用するのが好ましい。脂肪族ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、プロピレンジアミン、ジプロピレンジアミン等が挙げられる。脂肪族ポリアミンの使用量は、カルボニル官能化ポリイソブテン1モル当たり約0.2~2.5モルとするのが好ましい。

【0017】アミン類としては、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン等のアルコールアミンやエーテルアミンを用いることもできる。

【0018】カルボニル官能化ポリイソブテン類とアミン類との反応により生成した中間体であるイミン類の水素化は、水素化触媒を用いて行うこともできるが、イミン類に加熱下(好ましくは常圧下50~130℃)蟻酸を反応させることにより行うのが好ましい。イミン類に対する蟻酸の量は、モル比で蟻酸:イミン類=0.5:1~5:1、特に0.5:1~2:1が好ましい。

【0019】以上の反応は、中間体であるイミン類を単離することなく、水素及び水素化触媒の存在下、又は蟻酸の存在下、カルボニル官能化ポリイソブテン類とアミン類を反応させることにより、一工程で行うこともできる。本発明に用いられる(b)成分である一般式(2)で表されるポリエーテルアミン類は、例えば炭素数10~50のアルコール又はアルキルフェノールのアルキレンオキサイド付加物を、アクリロニトリルによりシアノエチル化し、次いで水素添加することにより得ることができる。シアノエチル化の反応は、水酸化アルカリのような強アルカリ触媒の存在下、加熱攪拌することにより行われる。また、水素化はラネーニッケルのような水素添加触媒の存在下に行うことができる。

【0020】ここで、原料となるアルコールとしては、例えば飽和又は不飽和の各種天然アルコール、チーグラ一法による直鎖一価アルコール、オキソ反応やゲルベ反応で得られる分岐アルコール等を使用することができる。

【0021】特に好ましくは、デシリアルコール、ラウリアルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリアルアルコール、エイコシルアルコール、ペヘニルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、エルカアルコール等の天然アルコール、チーグラ一法による炭素数10~30の直鎖一価アルコール、オキソ法による炭素数10~24の分岐アルコール、ゲルベ法による炭素数16~24の分岐アルコール等が用いられる。

(4)

特開平7-179869

5

5

【0022】また原料となるアルキルフェノールとしては、炭素数4～40のアルキル基を1又は2個有する、総炭素数10～50のアルキルフェノールを使用することができ、特にアルキル基の炭素数が4～30のものが好ましい。

【0023】例えば、具体的にはブチルフェノール、アミルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、ドデシルフェノール、クミルフェノール、あるいは炭素数18～24のアルキル基を有するアルキルフェノール、炭素数6～30の $\alpha$ -オレフィンとフェノールを反応させて得られるアルキルフェノール等が好適に使用し得る。

【0024】上記のアルコール又はアルキルフェノールに付加すべきアルキレンオキサイドは、炭素数2～6のものであるが、特に炭素数3又は4のものが好ましく、またその構造は特に限定されず、いずれの異性体であっても、また混合物であってもよい。アルキレンオキサイドの付加モル数は10以上でなければならない。10未満であると、吸気弁での洗浄効果が弱くなり、本発明の目的にあわず、50を超えると製造上困難が伴うため経済的に好ましくない。

【0025】アルキレンオキサイドの付加物は種々の方法によって製造することができる。例えば、必要により適当な溶媒を用いて、アルコール又はアルキルフェノールを水酸化アルカリのような触媒の存在下、加熱しながら炭素数2～6のアルキレンオキサイドを液状又は気体状で加えて反応させる。

【0026】2種以上のアルキレンオキサイドを混合して反応させるランダム付加重合、また、数種のアルキレンオキサイドを順次付加させるブロック付加重合を行ってもよい。

【0027】本発明の燃料油添加剤組成物中の成分(a)及び(b)の配合比は、重量比で(a):(b)=80:20～30:70であるが、70:30～40:60が好ましい。

\*【0028】また、本発明の燃料油添加剤組成物には、更に(c)鉱油又は合成油を配合すると、更に優れたデポジット除去効果及び清浄性保持効果を発揮する。特に、合成油の効果は優れており、とりわけオレフィン重合物、例えばポリ $\alpha$ -オレフィンやポリブテン等、またアルコール又はアルキルフェノールのアルキレンオキサイド付加物、アルキレンオキサイド重合物、特にプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド付加物及びそのエステル又はエーテル化合物が優れている。またこれらの配合比は、{(a)+(b)}:(c)=95:5～30:70、特に80:20～50:50が好ましい。

【0029】本発明の燃料油添加剤組成物は、ガソリン、軽油などの燃料油に対して0.1～50、000ppm、特に1～20、000ppm配合するのが好ましい。

【0030】また、本発明の燃料油添加剤組成物は、他の燃料油添加剤、例えば防錆剤、抗乳化剤、酸化防止剤、金属不活性剤等と併用することができる。

【0031】

【発明の効果】本発明の燃料油添加剤組成物は、燃料吸気系統のデポジット除去力と清浄性保持力に優れ、かつ安価なものである。

【0032】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0033】実施例1

表2に示す組成の燃料油添加剤組成物を用い、表1に示すテストモードでエンジン稼働後のデポジット量を測定した。燃料としては、昭和シェルレギュラーガソリンに、炭素数10のジエンを5%添加したものを使用し、これに表2に示す組成及び濃度の添加剤を添加した。この結果を表2に示す。なお、評価基準及び使用した化合物は以下に示すとおりである。

【0034】

【表1】

テストエンジン：トヨタ1G-EUエンジン(2000cc)

|        |                 |      |       |
|--------|-----------------|------|-------|
| テストモード | アイドリング          | 30秒  | 1サイクル |
|        | 1300rpm         | 60秒  |       |
|        | 1850rpm         | 120秒 |       |
|        | 3000rpm         | 60秒  |       |
| テスト時間  | 120時間(1600サイクル) |      |       |

【0035】<評価基準>

◎：デポジット除去効果大

○：デポジット除去効果あり

△：デポジット除去効果若干あり

×：デポジット付着量増大

【0036】

【化3】

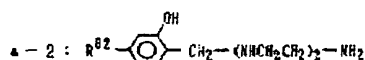
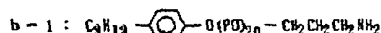
(5)

特開平7-179869

7

8

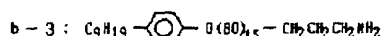
## &lt;使用化合物&gt;

(R<sup>81</sup> は分子量 1000 のポリイソブチル基を示す)(R<sup>82</sup> は分子量 800 のポリイソブチル基を示す)

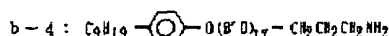
(PO はプロピレンオキシドの付加によるアルキレンオキシ基を示す)



(PO はプロピレンオキシドの付加によるアルキレンオキシ基を示す)



(BO は 1, 2-ブチレンオキシドの付加によるアルキレンオキシ基を示す)

(B<sup>\*</sup>O はブチレンオキシドの異性体 1, 2-: 2, 3-: 4-: 5 0 : 3 0 : 2 0 の混合物の付加によるアルキレンオキシ基を示す)

b-5: OGA 480 (Oromite Additives Division of Chevron Chemical Company製の炭化水素ポリ(オキシアルキレン)アミノカルバネート (Mn=1400~1800))

c-1: ノニルフェノールのプロピレンオキシド20モル付加物

c-2: ノニルフェノールのブチレンオキシド15モル付加物

c-3: ポリイソブチレン (平均分子量1690)

[0037]

\*30\* [表2]

|      | 添加剤         | 添加量<br>(ppm) | デポジット付着度合 |           |            |             |            |
|------|-------------|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|------------|
|      |             |              | 吸気系       | 燃気<br>ポート | 燃焼室<br>内上部 | ピストン<br>ヘッド | キャブ<br>レター |
| 比較品  | a-1         | 200          | △         | △         | ×          | ×           | ○          |
|      | a-2         | 200          | ○~△       | ○         | ×          | ×           | ○          |
|      | b-1         | 200          | ○         | ○         | ○~△        | △           | ○          |
|      | b-2         | 200          | ○         | ○         | ○~△        | △           | ○          |
|      | b-3         | 200          | ○~△       | ○         | ○~△        | △           | ○          |
|      | b-4         | 200          | ○~△       | ○         | ○~△        | △           | ○          |
|      | c-1         | 200          | △~×       | △         | ×          | ×           | △          |
|      | c-2         | 200          | △~×       | △         | ×          | ×           | △          |
|      | c-3         | 200          | △~×       | △         | ×          | ×           | △          |
|      | a-1/b-1     | 100/20       | △         | ○~△       | ○          | ×           | ○          |
| 本発明品 | a-1/b-1     | 40/160       | ○~△       | ○~△       | ○~△        | ×           | ○          |
|      | a-1/b-5     | 120/80       | ○~△       | ○~△       | ○~△        | ×           | △          |
|      | a-1/b-1     | 120/80       | ○~△       | ○         | ○          | ○~△         | ○          |
|      | a-2/b-2     | 120/80       | ○~△       | ○         | ○          | ○~△         | ○          |
|      | a-1/b-3     | 100/100      | ○~△       | ○         | ○          | ○~△         | ○          |
|      | a-2/b-4     | 100/100      | ○~△       | ○         | ○          | ○~△         | ○          |
|      | a-1/b-1/c-1 | 80/100/20    | ○~△       | ○         | ○~△        | ○           | ○          |
|      | a-2/b-3/c-2 | 80/100/20    | ○~△       | ○         | ○~△        | ○           | ○          |
|      | a-2/b-4/c-3 | 100/80/20    | ○~△       | ○         | ○~△        | ○           | ○          |
|      | a-2/b-4/c-3 | 100/80/20    | ○~△       | ○         | ○~△        | ○           | ○          |

[0038] 表2から明らかなように、成分(a)と成分(b)を特定の比率で配合した本発明品は、それぞれを単独で用いた場合及び両成分を特定比率外で配合した

場合に比べ、燃料吸気系及び燃焼室のデポジットを極めて良好に除去するのみならず、高い清浄性を保持することができ。